

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-031000

(43)Date of publication of application : 09.02.1993

C13K	1/02
B09B	3/00
C08F	8/50
C08J	11/00

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

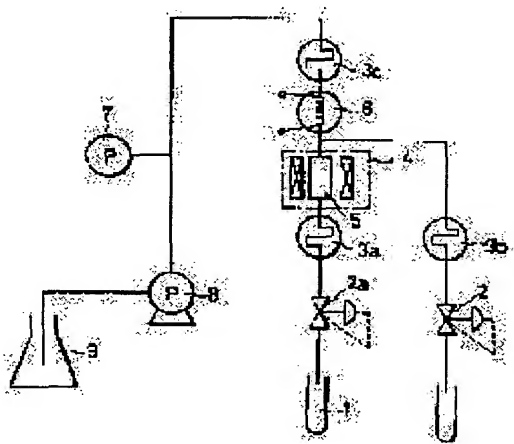
(72)Inventor : ARAI KUNIO
AJIRI MASAFUMI
IGAWA NOBORU
FURUTA SATOSHI
FUKUSATO RYUICHI

Priority number : 02238085 Priority date : 08.09.1990 Priority country : JP

(54) SELECTIVE HYDROLYSIS AND/OR THERMAL DECOMPOSITION OF NATURAL OR SYNTHETIC POLYMER

PURPOSE: To efficiently decompose the subject polymer compounds contained in industrial and household wastes into a molecular weight capable of recycling by using water in a supercritical or subcritical state as the solvent and carrying out selective hydrolysis or thermal decomposition of a natural or synthetic polymer.

CONSTITUTION: A raw material composed of a natural or synthetic polymer is charged into a reaction tube 5 and water of ordinary temperature is added thereto. After the temperature reaches a preset temperature by heating while the solvent is pressurized and discharged through a dwell valve 2b, the reaction tube 5 is preliminarily heated to 200° C by an infrared oven 4. The dwell valve 2b is subsequently closed and another dwell valve 2a is simultaneously opened. The reaction tube 5 is then rapidly heated so as to make the state of water supercritical or subcritical for the purpose of selective hydrolysis and/or thermal decomposition of the natural or synthetic polymer. The aqueous solution in the reaction tube 5 is then cooled and recovered into a sampler 1 and the recovered aqueous solution is evaporated to dryness by using nitrogen gas. Selective decomposition of the natural or synthetic polymer is carried out thereby, thus obtaining the objective low-moderate molecular compounds capable of recycling.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3042076

[Date of registration] 10.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-31000

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 3 K 1/02		8931-4B		
B 0 9 B 3/00	3 0 2 A	6525-4D		
C 0 8 F 8/50	M H Y	8016-4 J		
C 0 8 J 11/00		7148-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

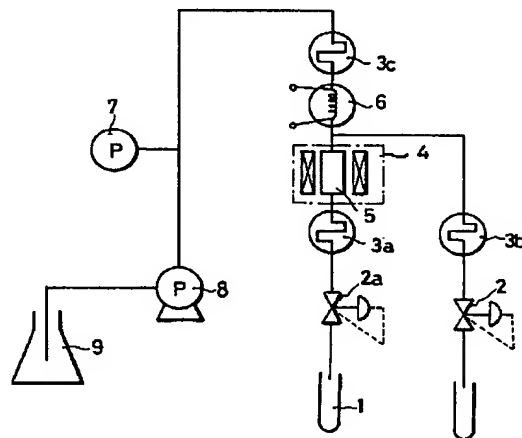
(21)出願番号	特願平3-255725	(71)出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
(22)出願日	平成3年(1991)9月7日	(72)発明者	新井 邦夫 宮城県仙台市太白区富沢3-4-6
(31)優先権主張番号	特願平2-238085	(72)発明者	阿尻 雅文 宮城県仙台市太白区三神峯1-3-3
(32)優先日	平2(1990)9月8日	(72)発明者	井川 昇 神戸市東灘区北青木2-10-6-W6210
(33)優先権主張国	日本(J P)	(72)発明者	古田 覚士 神戸市灘区新在家南町2-2-5
		(72)発明者	福里 隆一 芦屋市高浜町9-1-1912
		(74)代理人	弁理士 植木 久一

(54)【発明の名称】 天然又は合成高分子化合物の選択的加水分解及び／又は熱分解方法

(57)【要約】

【目的】 産業・家庭廃棄物中に多量に含まれるポリマーを効率良く選択分解して再利用できる低～中分子化合物を回収する為の最適な方法を提供する。

【構成】 天然又は合成高分子化合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水を溶媒として用いて選択的に加水分解及び／又は熱分解する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然又は合成高分子化合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水を溶媒として用いて選択的に加水分解及び／又は熱分解することを特徴とする天然又は合成高分子化合物の選択的加水分解及び／又は熱分解方法。

【請求項2】 天然又は合成高分子化合物が、セルロース、リグニン、キチン、キトサン、絹、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンよりなる群から選択される1種または2種以上である請求項1に記載の選択的加水分解及び／又は熱分解方法。

【請求項3】 超臨界または亜臨界状態の水に2%以下の酸濃度となる様に酸を添加して行なう請求項1又は2のいずれかに記載の選択的加水分解及び／又は熱分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、利用されないまま大量に廃棄されている産業・家庭廃棄物、特にこれら廃棄物中の比率が高まる一方の天然又は合成高分子化合物（以下、単にポリマーということがある）を高速にしかも大量に処理して再利用可能な低～中分子有用化合物を回収することのできる方法に関し、詳細には超臨界状態または亜臨界状態にある水が良好なイオンの反応領域を形成することを利用して、ポリマー類を構成単位若しくはそれらのオリゴマー程度の結合体まで、例えばセルロースにあってはグルコース、5-HMF、種々のカルボン酸等までに効率良く分解することのできる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】産業・家庭廃棄物には、多量のバイオポリマーや合成ポリマーが含まれているが、そのほとんどが再利用されずに廃棄されているのが実情である。これらのポリマーは貴重な化学原料やエネルギー資源となり得るものであり、これらを大量に処理して有効に利用することのできる技術の開発が望まれている。

【0003】ポリマー資源のうち最も期待されているものの1つとしては、紙、木材、わら等の農林生産物中に含まれている大量のセルロースやリグニンが挙げられる。以下、セルロースを代表的に取り挙げて説明を進める。セルロースからグルコースを生成する技術としては基本的に、①熱分解法、②酸触媒を用いた高温加水分解法、③酵素による加水分解法等、様々な方法が知られているが、いずれの方法もグルコースの大量生産方法という観点では有効な方法とは言いがたいのが実情である。

【0004】上記①の方法では、反応制御が不可能であり、グルコースの生成率が低いという欠点がある。また②の方法では、添加する酸による装置腐食や生成物からの酸除去等の問題があり、またこの様な不都合を回避す

る為に酸の濃度を抑制するとグルコースの生成率が低くなるという欠点がある。更に③の方法では、反応速度が遅く工業的な生産技術としては利用できない。

【0005】ところで上記従来技術のうち酸を用いる加水分解法（前記②の方法）の具体例として、第2次世界大戦中に行なわれたフォレスト・プロダクツ・ラボラトリー（Forest Products Laboratory）のJ.F.Saemanによる研究では、セルロースの酸による分解反応において、グルコースの生成速度と、望ましくないグルコースの分解の反応速度が同程度であり、高いグルコースの収率向上が見込まれないことが報告されている。

【0006】グルコースの収率を向上させる為に、セルロース含有物質をエチレンジアミン、水酸化カドミウムおよび水等で前処理を施した後酸処理する技術も提案されているが（特開昭59-160755号）、グルコースの収率は依然として十分ではなかった。更に特開昭59-500648号に見られる様に、酸の濃度を高くすることによって高収率を得る技術も提案されているが、酸の分解工程等の煩雑な処理がより一層必要となる。

【0007】一方「バイオテクノロジー・アンド・バイオエンジニアリング」[Vol.XX P503～525 (1978)]に記載されているHans E.Grethleinの論文（Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint）によれば、低温下で測定されたセルロースおよびグルコースの分解反応速度から高温下の加水分解反応速度を評価すると、高温（但し300℃以下）の加水分解では、硫酸添加量が2%の場合に0.035秒の反応時間で約90%のグルコース収率が得られる可能性があることが示されている。又この思想に基づいて例えば特開昭57-129699号に示される様な装置や方法も提案されている。しかしながら、本発明者らが実験によって確認したところ、高温高圧下の水の誘電率、イオン積は低温常圧下とは大きく異なり、低温下で評価された加水分解反応速度を外挿して高温高圧下の反応速度をそのまま評価することはできないことがわかった。更に上記の公開公報に示されている手法には操作性に難点があり、工業的大量処理技術には適用できない。上記の説明はセルロースの場合を中心に述べたが、上記の各種ポリマー廃棄物、例えばプラスチックフィルム、プラスチックボトル、プラスチックトレイ、その他各種プラスチック成形物などについても同様の問題があり、これらを選択的に分解して有用な低～中分子化合物を回収することは省資源あるいは地球環境保護における重要課題のひとつとなっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした状況のもとになされたものであって、その目的は、従来技術における不都合を発生させることなく、産業・家庭廃棄物中に多量に含まれる各種ポリマーを効率良く選択的に分解して再利用できる低～中分子化合物を回収する為の

最適な方法を提供する点にある。

【0009】

【課題を解決する為の手段】上記目的を達成し得た本発明とは、天然又は合成高分子化合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水を溶媒として用いて選択的に加水分解及び／又は熱分解する点に要旨を有するものである。特に本発明は、セルロースを代表とするポリマーを分解して各種化学原料、エネルギー資源を得る方法として有用である。又本発明で対象とするポリマーには、上記セルロースに限らず、リグニン、キチン、キトサン、絹等の

バイオポリマー、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成ポリマーのいずれをも含む主旨であり、本発明においてはこれらの1種または2種以上のポリマーを含有する廃棄物を効果的に加水分解及び／又は熱分解できる。

【0010】尚本発明における分解反応は酸を添加せずとも効果的に進行するが、2%以下の酸濃度となる様に少量の酸を添加することは収率を高める上で有効であり、また酸濃度が低いので装置腐食を生じることもなく且つ反応終了後の酸の除去も比較的容易である。

【0011】

【作用】本発明者らは、まずセルロースを効果的に分解する方法について様々な角度から検討した。その結果、超臨界状態または亜臨界状態の水を用いてセルロースを分解することによって、酸を用いずとも20%以上の高収率で制御性良くグルコースが生成できることを見出し、その技術的意義が認められたので先に出願した（特願平2-238085号）。また酸を添加する場合は、反応液の酸濃度を従来の10分の1以下にしてもグルコースを高い収率（例えば30%以上）で得られることも

わかった。

【0012】超臨界状態または亜臨界状態の水による作用・効果における理論的根拠は、その全てが解明された訳ではないが、次の様に考えることができる。超臨界状態または亜臨界状態の水は、温度および圧力を制御することによって、誘電率およびイオン積（ K_w ）を容易且つ大幅に変化させることができる。図2は水のイオン積（ K_w ）の各圧力における温度依存性を示すグラフであり、圧力が高い程高温領域までイオン積（ K_w ）の高い状態を保っており、かなりの高温下においても、良好なイオンの反応（加水分解反応や脱水反応）の為の領域を形成するものと期待できる。即ち、超臨界状態または亜臨界状態の水のイオン積や誘電率は大きく、又温度や圧力の制御によってこれらを幅広い範囲で調整できるので、このような状態の水を加水分解反応の溶媒として用いることによって、セルロースから例えばグルコース、5-HMF、種々のカルボン酸への分解にとって最適な環境が提供されるものと考えられる。尚本発明で用いることのできるセルロース含有物質は、特に限定されるものではなく、パルプ、木材粉、木綿、とうもろこし芯、お

がくず、麦わら等の様々なセルロース含有物質を用いることができる。またこれらのセルロース含有物質は、粉碎等の前処理が施されることもあり、反応器に直接またはスラリー状態で供給される。

【0013】本発明者らは、上記発明が完成された後も、様々なポリマーについて上記方法の有用性について検討を重ねてきた。その結果、超臨界状態または亜臨界状態の水を用いて分解すれば、セルロースに限らず、リグニン、キチン、キトサン、絹、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の様々なポリマーにおいても効果的に選択的分解されて有用な構成単位分子またはそれらのオリゴマー類を回収できることを見出し、本発明を完成した。

【0014】尚上記セルロースの分解は、加水分解反応が中心に進行するものと考えられるが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の分解はラジカル反応的な（熱分解や酸化反応）分解によるものと考えられる。即ちこれらのポリマーの分解は、ガスの発生が少ないことから、低下圧での熱分解と異なり、高圧の水の存在により制御された熱分解又は高濃度の水素ラジカルが関与した別の反応が生じているものと考えられるが、本発明ではこれを便宜上熱分解と呼んでいる。

【0015】本発明における上記熱分解反応の制御機構は次の様に考えることができる。常圧下での熱分解（結合の開裂）は、温度、周りの分子、ラジカル濃度に依存するが、分解して生成した一次生成物は、2次分解したり、他のラジカルと結合したりして、分解がさらに進行する。しかしながら熱分解反応場に高密度の不活性分子が存在すると、熱分解反応、1次生成物の2次分解も抑制され、反応速度や反応経路が変化することになる。又水分子は、水素ラジカルの供給源ともなるため、常圧下での熱分解とは異なる反応系となる。超臨界状態では、圧力温度の操作により、水及びラジカル密度を大幅に制御できるので、このような場での熱分解もかなりの程度制御が可能であると考えられる。

【0016】本発明を実施するに当たり、超臨界状態または亜臨界状態の水を形成する為には、少なくとも温度：200～800℃、圧力：2.0～90MPaの範囲で温度および圧力を適切に調整すればよいが、より好ましいのは、温度：250～450℃、圧力：5～50MPaの範囲である。また本発明では、超臨界または亜臨界状態の水に、硫酸、塩酸、硝酸等の酸を2%以下の濃度となる範囲で添加することも有効であるが、その添加効果および後処理等を考慮すれば、より好ましい酸濃度は0.05%以下である。即ち、本発明によれば、酸濃度が0.05%程度であっても酸添加による効果を十分に発揮できる。以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徹して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0017】

【実施例】図1は本発明を実施する為に構成される装置例を示す概略説明図であり、1はサンプラー、2a、2bは保圧弁、3a、3b、3cは冷却器、4は赤外線炉、5は反応管、6はプレヒーター、7は圧力計、8はポンプ、9は溶媒タンクを夫々示し、この装置は半回分式のものである。

【0018】図1に示した装置を用いて本発明方法を実施し、本発明の効果を確認した。セルロース原料として、ろ紙粉末(40~100メッシュ)を用いた。該原料の約0.1gを反応管5に仕込み、これに常温の水(或は水および塩酸)を導入し、昇圧した。次に保圧弁2bより溶媒を排出させつつ加熱して設定温度に到達した後、赤外線炉4によって反応管5を200℃に予熱(昇温時間1分)し、次いで保圧弁2bを閉じると共に、保圧弁2aを開いて反応管5を急速に加熱した。このとき、200℃から設定温度までの昇温時間は15秒とした。そして反応器5内の水溶液を冷却した後、サンプラー1に回収し、この水溶液を窒素ガスによって蒸発乾固し、その後トリメチルシリル化し、ガスクロマトグラフィによってグルコースおよびグルコース分解生成物である5-HMFの含有量を定量した。尚蒸発乾固した水溶性成分のうち上記2成分以外の成分は、不揮発性低分子カルボン酸であり、セルロースの加水分解生成物である。

【0019】酸濃度を変化させたときの反応生成物の収率を評価した結果を図3に示す。尚反応温度および圧力は、夫々573K(300℃)、40MPaの一定とした。また酸濃度は0、0.002、0.018、0.036、0.072(いずれも重量%)とし、反応時間は2分である。

【0020】図3から明らかであるが、セルロースはほぼ100%加水分解されており高収率でグルコースとして回収されている。特に酸を添加しない場合であってもグルコースが生成しているのがわかる。また酸濃度が極めて低いにもかかわらず、セルロースの分解反応速度は大きくなっており、その反応は迅速に進行している。尚上記実験を実施した後は、反応管中のセルロース結晶は完全に消失していた。

【0021】圧力を変化させたときのグルコースの収率を評価した結果を図4に示す。尚反応温度はほぼ一定(390~400℃)とした。また反応圧力は25MPa、30MPa、35MPaとし、反応時間は2分である。図4から明らかであるが、圧力を調節することにより、グルコースの収率を制御できることがわかった。

【0022】図5は本発明を実施する為に構成される装置の他の例を示す概略説明図であり、図10はポンプ、11は溶媒回収用タンクを夫々示し、その他の部分は図1に示した構成と対応しており、同一の参照符号が付してある。尚図5に示した装置は、連続的に測定可能な流通式装置の構成である。

【0023】本発明者らは、様々なポリマーについて本発明を実施して分解実験を行ない、本発明の効果について検討した。このときセルロースの分解反応実験は、図5に示した流通式装置を用いて行なった。即ち2重量%のセルローススラリーを送液し、400℃、30MPaの条件で熱水と接触させ、1分間反応させた後、冷却・減圧して回収し、その重量を測定して転化率を算出した。一方セルロース以外のポリマーの分解反応実験は、回分式装置を用いて行なった。即ち反応管(容積6ml, SUS製)に各ポリマー約0.5gと水3mlを仕込み、反応管内を窒素置換した後、400℃に加熱された金属浴に反応管を入れ、急速(800K/min)に昇温した。400℃、30MPaの条件で1分間反応させた後、反応管を冷水に入れて急冷し、反応管内のポリマー残渣を回収してその重量を測定し、転化率算出した。その結果を表1に示すが、いずれのポリマーにおいても短時間で速やかに選択的な加水分解及び/又は熱分解が進行しており、ポリマーの大量処理技術としての有効性が示唆された。このとき常圧下の熱分解反応に見られるような大量のガスの発生はほとんどみられず、加水分解反応や脱水反応などのイオンの反応、或は高密度の水の存在によって制御された熱分解反応が生じていると考えられた。尚表1には各ポリマーの結合形式についても示した。

【0024】

【表1】

ポリマー	結合形式	転化率
セルロース	-O-	1.0
木材	-O-, -CH ₂ -, -C ₂ H ₄ -等	0.78 *
リグニン	-O-, -CH ₂ -, -C ₂ H ₄ -等	0.90
キチン	-O-	1.0
キトサン	-O-	1.0
絹	-NH-CO-	1.0
ナイロン	-NH-CO-	1.0
ポリエステル	$\begin{array}{c} \text{-C-O-} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1.0
ポリスチレン	-CH(C ₆ H ₅)-CH ₂ -	1.0
ポリエチレン	-CH ₂ -CH ₂ -	1.0
ポリウレタン	$\begin{array}{c} \text{-NH-C-O-} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1.0
ポリプロピレン	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.0

*) 残渣は一部炭化していた。

【0025】図5に示した装置を用い、2重量%のセル
 ローススラリーを送液して様々な圧力で反応させ（温度
 400℃）、反応液を高速クロマトグラフィーで分析
 し、反応生成物組成を決定し、セルロース分解反応生成
 物組成の圧力依存性について調査した。その結果を図6
 に示すが、圧力の増圧に伴ないイオンの反応である加
 水分解反応及び脱水反応生成物（セロビオース、グル
 コース、5-HMF、マンノース、1, 6-アンヒドログ
 ルコピラノース、1, 6-アンヒドロマンノピラノース
 等）の収率は増大し、熱分解反応生成物（アセトン）の
 収率は減少している。これは圧力が増大すると、水のイ
 オン積が大きくなり、イオン反応がより支配的になって
 グルコース結合の選択的加水分解反応が優先的に進行す
 るためであると考えられる。

【0026】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、超
 臨界または亜臨界の水を溶媒として用いることによっ
 て、ポリマーを効果的に選択的分解することができる様
 になった。この様な本発明方法はポリマーを多量に含む
 産業・家庭廃棄物の大量処理技術、特にそれらから有用
 化合物を選択的に回収する技術として大いに期待でき
 る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する為に構成される装置例を示す
 概略説明図である。

【図2】水のイオン積の各圧力における温度依存性を示
 すグラフである。

【図3】本発明を実施したときの生成物収率に対する酸
 濃度の影響を示すグラフである。

【図4】グルコースの収率に圧力の関係を示すグラフで
 ある。

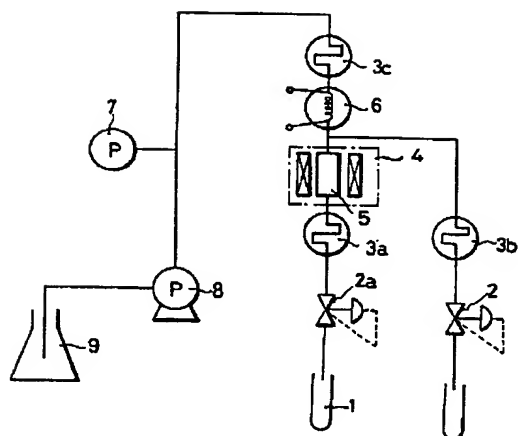
【図5】本発明を実施する為に構成される装置の他の例
 を示す概略説明図である。

【図6】セルロースの分解反応生成物組成に対する圧力
 依存性を示すグラフである。

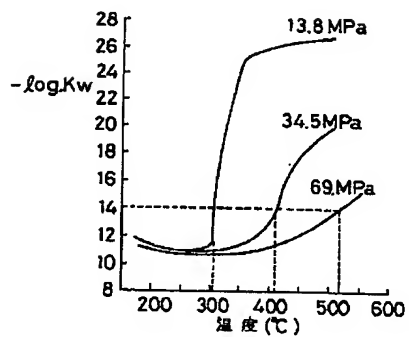
【符号の説明】

- 1 サンプラー
- 2 a, 2 b 保圧弁
- 3 a, 3 b, 3 c 冷却器
- 4 赤外線炉
- 5 反応管
- 6 プレヒーター
- 7 圧力計
- 8, 10 ポンプ

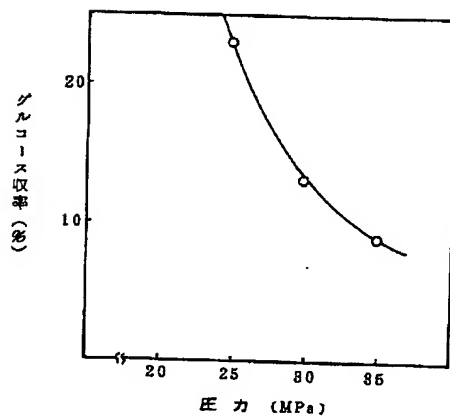
【図1】



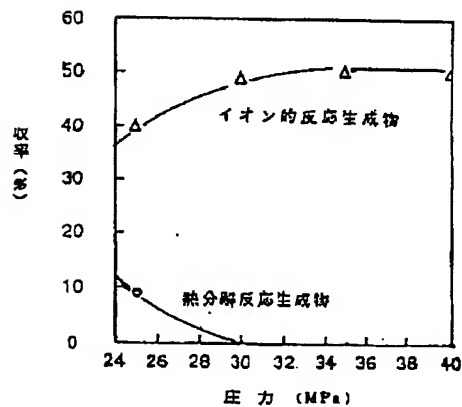
【図2】



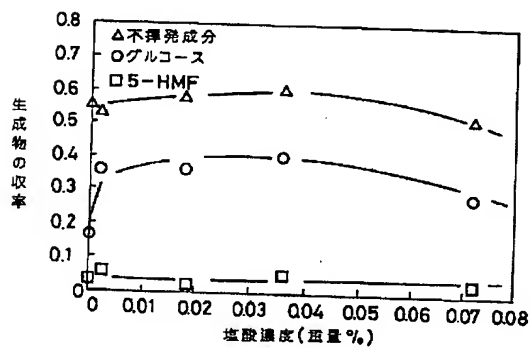
【図4】



【図6】



【図3】



【図5】

